

BEST AVAILABLE COPY



19 BUNDESREPUBLIK 12 Offenlegungsschrift  
DEUTSCHLAND 10 DE 43 13 085 A 1



DEUTSCHES pub  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 43 13 085.2  
22 Anmeldetag: 21. 4. 93  
43 Offenlegungstag: 27. 10. 94

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
B 01 F 17/52  
D 06 M 13/46  
C 11 D 3/26  
C 08 J 3/03  
// C 08 F 2/32 (C 08 F  
220/34, 220:56) C 08 F  
220:28, 216:08, 216:18,  
220:06, 220:58,  
265/04, 265/10, B 01 F  
17/34, 17/42

DE 43 13 085 A 1

71 Anmelder:  
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805  
Krefeld, DE

74 Vertreter:  
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50667 Köln

72 Erfinder:  
Dahmen, Kurt, Dr., 4050 Mönchengladbach, DE;  
Küster, Erich, Dr., 4150 Krefeld, DE; Peppmüller,  
Reinmar, Dr., 4150 Krefeld, DE

56 Entgegenhaltungen:  
DE 37 30 781 C2  
DE 34 33 086 C2  
DE 40 07 596 A1  
DE 38 18 061 A1

DE 37 30 681 A1  
DE 37 04 903 A1  
DE 36 26 051 A1  
DE 36 12 479 A1  
DE 27 56 697 A1  
DE 35 19 012  
DD 2 01 458  
US 47 62 685  
EP 04 98 050 A2  
EP 00 41 337 A2

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Stabile wäßrige Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten

57 Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate, die durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, kationisch wirksamen, vernetzten Polymeren in ihrem Dispersionszustand stabilisiert sind. Die stabilisierend wirkenden Wasser-in-Öl-Dispersionen sind aus 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren, 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben organischen Flüssigkeit, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators, 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels, Rest zu 100 Gew.-% Wasser aufgebaut. Die stabilisierend wirkenden kationischen, vernetzten Polymeren werden bevorzugt durch inverse Emulsionspolymerisation erhalten. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung derartiger, stabilisierender, wäßriger Dispersionen als Textil- und Wäscheweichmacher.

DE 43 13 085 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 43 13 085 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten, die durch Wasser-in-Öl-Dispersionen kationischer, vernetzter, wasserquellbarer Polymerisate stabilisiert werden.

Quartäre Ammonium- bzw. cyclische Amidinverbindungen aus fettchemischen Rohstoffen, die beispielsweise als Wirkstoffkomponenten in Textil- und Wäscheweichspüler-Formulierungen eingesetzt werden, besitzen oftmals nur eine begrenzte Wasserlöslichkeit und neigen daher bei Einbringung in Wasser und Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zu Abscheidungen. Dies führt nicht nur zu Schwierigkeiten bei der Lagerhaltung, sondern auch zu ungenauen bzw. fehlerhaften Dosierungen bei der Anwendung. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Mittel zu finden, mit denen lagerstabile gießfähige bzw. pastöse Dispersionen herstellbar sind. So beschreibt die WO 91/12364 wäßrige Zubereitungen, die gut lagerfähig sind und eine Wirkstoffkombination auf der Basis von Kondensationsprodukten aus Carbonsäuren oder Carbonsäure-Derivaten mit Hydroxyalkylpolyaminen und quartären Ammoniumverbindungen enthalten. Es gehört ebenfalls zum Stand der Technik, den bei Raumtemperatur festen, kationischen Ammonium- bzw. cyclischen Amidinverbindungen niedrigviskose, wasserlösliche Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol zuzusetzen. Auch Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und die homologen, höhermolekularen Polyalkylenglykolether finden wegen ihres höheren Flammpunktes Verwendung. Als nachteilig bewertet werden, daß diese Lösemittel nicht nur in hohem Maße brennbar sind und gegenüber Kunststoffverpackungsmaterialien migrationsfähig sein können, sondern auch bei weiterer Verdünnung mit Wasser destabilisierend auf die Dispersion wirken. Wünschenswert ist daher ein Stabilisator für wäßrige, kationische Dispersionen, dessen Flammpunkt über 100°C liegt und dessen Eigenschaften jede Kunststoffverpackung zulassen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die bekannten Stabilisierungszusätze in ihrer Wirkung weiter zu verbessern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit schwach vernetzten, wasserquellbaren Copolymerisaten auf Basis von kationischen monoethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivaten.

Polymere, die durch das Vorhandensein von wasserquellbaren Partikeln in Wasser oder wäßrigen Lösungen eine Viskositätssteigerung bewirken, werden in vielen Bereichen der Technik, Kosmetik und Pharmazie verwendet. Natürlich vorkommende Stoffe wie Alginat, Guarmehl und Stärke in unveränderter oder chemisch modifizierter Art werden in zunehmendem Maße durch synthetische Polymere ersetzt, wobei unter anderem Polymere von Acrylverbindungen zum Einsatz kommen.

Hierbei werden durch Verwendung mehrfunktioneller Verbindungen in geringer Menge dreidimensionale Netzwerke geschaffen, so daß die Produkte große Mengen Wasser aufnehmen können, ohne vollständig in den Lösungszustand überzugehen. Sie sind nur noch wasserquellbar, obwohl sie im allgemeinen noch wasserlösliche Anteile enthalten.

Insbesondere Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisate dieser Acrylverbindungen, hergestellt durch inverse Emulsionspolymerisation, bieten wegen ihrer leichten Einbringbarkeit in Wasser oder wäßrige Medien Vorteile. Die Herstellung von wasserlöslichen Polymeren dieser Substanzklasse durch Emulsionspolymerisation wird in der US-PS 32 84 393 und in der DE-OS 22 26 143 beschrieben. Da diese Produkte Wasser-in-Öl-Dispersionen darstellen, die das Polymer in den emulgierten "Wassertröpfchen" enthalten, muß zur Auflösung in Wasser ein Umkehreremulgator zur Dispergierung der äußeren Ölphase gemäß DE-OS 22 26 143 zugesetzt werden. Der Emulsionstyp kehrt sich nach Öl-in-Wasser um. Nach DE-OS 24 31 794 kann das Netzmittel bereits in der Dispersion enthalten sein, wodurch diese selbstinvertierend wird. Vernetzte, wasserunlösliche bzw. wasserquellbare Polymere von nichtionogenen bzw. anionischen Monomeren aus der Acrylreihe werden z. B. in den Patentschriften GB 20 07 238 und US 4 554 018 beschrieben.

Wasserlösliche, nicht vernetzte, inverse Emulsionspolymerisate aus der Acrylreihe mit kationischen Monomeren werden in der DE-OS 27 56 697 beschrieben, deren Herstellung und Anwendungsweise jedoch auf ihren speziellen Einsatzzweck als Flockungsmittel zugeschnitten sind. Als Verdicker für nichtwäßrige Lösungen werden in der EP-Anmeldung 0196 162 schwach vernetzte, inverse Emulsionspolymerisate mit kationischen (Meth)acrylsäureestern erwähnt. Entsprechende Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, schwach vernetzten, kationischen Polymeren werden in DE 37 30 781 C2 zur Herstellung von Druckpasten für den Textildruck vorgeschlagen. Weiter werden N-substituierte (Meth)acrylsäureaminoalkylamide wegen der stärkeren Hydrophilie der Amidgruppe gegenüber der Esterfunktion und somit wegen der besseren Wasserquellbarkeit als besonders geeignet angesehen. Gleichzeitig besitzen diese Amide eine bessere Hydrolysestabilität, was für Langzeitanwendungen in wäßriger Lösung wichtig ist.

Da die Viskosität ionischer Polymerisate durch Elektrolytzusatz erheblich abfällt, wird in EP 0 186 361 berichtet, daß die Verdickungswirkung von teilweise ionischen, bevorzugt anionischen schwach vernetzten Polymeren in elektrolythaltigen Medien durch Zusätze von ionischen Tensiden, wenn diese in der Ölphase der Wasser-in-Öl-Dispersionen in einem größeren Ausmaß löslich sind als in der Wasserphase, verbessert werden kann. Während dort anionische Polymere und anionische Tenside ausführlich und detailliert behandelt werden, finden kationische Produkte lediglich Berücksichtigung bei Nennung der Anwendungsmöglichkeiten, ohne Bezug auf experimentelle Befunde.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Anwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen wasserquellbarer, überwiegend kationischer, vernetzter Polymerer zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten, wie sie z. B. als sogenannte Textil- und Wäscheweichspüler Verwendung finden. Solche wäßrigen Dispersionen enthalten als gebräuchliche Wirkstoffe beispielsweise N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC), Imidazolin-Derivate (s. u. a. US-PS 4 762 685, EP-A 0199 383), quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins (sog. Esterquats, s. u. a. US-PS 4 830 771) oder

BEST AVAILABLE COPY

DE 43 13 085 A1

## 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethyl-ammoniumsalz-Derivate (DE-OS 27 28 841)

Allgemein werden Ammoniumverbindungen der Formel  $[R_1R_2R_3R_4N]^+X^-$  verwendet, wobei:

- $R_1$  = eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl,  
 $R_2$  = eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 $R_3$  = eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxyalkylgruppe, deren Acylrest sich von gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen ableitet und deren Oxyalkylgruppe die Oxyethyl- oder Oxypropyl- oder Oxyisopropylgruppe ist,  
 $R_4$  =  $R_3$  oder  $R_2$  und  
 $X^-$  = ein Anion bedeuten.

Die im allgemeinen bei instabilen Suspensionen während der Lagerung eintretenden Aufrahmungen bzw./oder Bodensatzbildungen, werden durch Viskositäts erhöhungen zwar verlangsamt, aber nicht beseitigt. Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Stabilisatoren wird der Dispersionszustand so verbessert, daß die Homogenität bei der Lagerung und Handhabung gewährleistet ist.

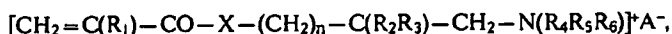
Die zur Stabilisierung verwendeten Wasser-in-Öl-Dispersionen bestehen aus:

- A) 30 bis 70 Gew.-% kationisch wirksamen Homo- oder Copolymer,  
 B) 20 bis 50 Gew.-% hydrophober, organischer Flüssigkeit,  
 C) 0 bis 10 Gew.-% Wasser-in-Öl-Emulgator,  
 D) ggf. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und  
 E) einer Restmenge Wasser.

Die Summe der Komponenten A) – E) ergibt 100 Gew.-%.

Die Herstellung der Homo- oder Copolymeren erfolgt durch Polymerisation einer Monomeren-Mischung von

- a) mind. 50 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Monomeren der allgemeinen Formel:



in der

$R_1$  = Wasserstoff oder Methyl-,

$R_2, R_3$  = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$R_4, R_5, R_6$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n$  = 0 oder 1,

$X$  =  $-O-$  oder  $-NH-$  und

$A$  = Anion einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,

c) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salze,

d) 0,001 – 5,0 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren.

Als kationische Monomeren werden quaterniertes Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, quaterniertes Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, quaterniertes Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylamid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Diallyldi-ethylammoniumchlorid und deren Mischungen untereinander verwendet. Die Quaternierung wird bevorzugt mit Methylchlorid, Natriumchloracetat, Dimethylsulfat und Dimethylcarbonat durchgeführt.

Als hydrophobe, organische Flüssigkeiten sind einsetzbar: aromatische und aliphatische lineare, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte bei einem Druck von 1013 hPa im Bereich von 110 bis 380°C liegen. Hierzu zählen n- und iso-Paraffine, Destillate aus paraffinischen, naphthenbasischen und aromatischen Erdölen sowie Toluol, Xylol und Mesitylen. Weiterhin können auch lineare und verzweigte flüssige Ester natürlichen und synthetischen Ursprungs als Ölphase verwendet werden.

Zur Zubereitung der Polymerisation und Herstellung der monomerhaltigen Wasser-in-Öl-Emulsion werden bekannte öllösliche Emulgatoren mit niedrigem HLB-Wert benutzt, wie Teilester von Glycerin, Di- und Polyglycerin, Sorbit, Sorbitan und Additionsprodukte von Äthylenoxiden, wie Äthylenoxid und Propylenoxid an höhere lineare und verzweigte Alkohole, Fettsäuren bzw. Nonylphenol. Es können auch die sogenannten polymeren Emulgatoren allein oder im Gemisch verwendet werden, wie es unter anderem in US-PS 4 786 681 beschrieben wird.

Als vernetzende Monomere werden mehrfach ungesättigte Vinyl-, Acryl- oder Allylverbindungen sowie Verbindungen mit mehreren Epoxygruppen verwendet. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Methylendibis-acrylamid sowie quaterniertes Triallylamin, insbesondere Tetraallyl- bzw. Triallylmethylammoniumchlorid. Die Vernetzung kann während der Polymerisation oder auch danach erfolgen. Für eine Nachvernetzung sind wasserlösliche Epoxiverbindungen, die sich von mehrwertigen Alkoholen ableiten, besonders geeignet.

Die Technik der Polymerisation mit Emulsionsbildung, Homogenisierung der Mischung und Initiierung der Polymerisation ist bekannt. Sie erfolgt vorzugsweise adiabatisch, kann aber auch isotherm bei vorgewählter Temperatur erfolgen. Nach Beendigung der Polymerisation kann die Wasser-in-Öl-Dispersion direkt in die

BEST AVAILABLE COPY

DE 43 13 085 A1

wäßrige, kationische Dispersion der quartären Ammonium- bzw. cyclischen Amidinverbindungen eingebracht werden.

Die Wasser-in-Öl-Dispersionen sind verwendbar zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumsalze, wie Dimethyldistearylammmoniumchlorid, Dimethyldilaurylammmoniumchlorid und quartäre Ester, z. B. N-Methyl-N,N-bis[2-(acyloxy)ethyl]-N-2-hydroxy-ethyl-ammonium-methosulfat oder N,N,N-Trimethyl-N-[1,2-di(acyl-oxy)propyl]-ammoniumchlorid bzw. Imidazolin-Derivate auf der Basis von Fettsäure, z. B. 1-[(Fettacyloxy)ethyl]-2-alkylimidazolin.

Die begrenzt wasserlöslichen, quartären Ammoniumsalze bzw. Imidazolin-Derivate liegen üblicherweise als wäßrige Aufschlämmungen/Dispersionen vor, z. B. mit Feststoffgehalten von 5 Gew.-%. Der Feststoffgehalt ist im übrigen nicht kritisch.

Die Anwendungskonzentrationen bewegen sich zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 und 2 Gew.-%, je nach gewünschter Stabilisierung der Dispersion. Zusätzlich können weiterhin viskositätserhöhende nichtionische bzw. kationische Substanzen benutzt werden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Stabilität von wäßrigen, kationischen Dispersionen, insbesondere von begrenzt wasserlöslichen quartären Ammoniumsalzen, mit Hilfe von Wasser-in-Öl-Dispersionen kationischer vernetzter wasserquellbarer Polymere deutlich erhöht wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

In der Beschreibung der nachfolgenden Beispiele werden die Abkürzungen mit folgender Bedeutung benutzt:

- 20 DMAEA = Dimethylaminoethylacrylat
- DMAEMA = Dimethylaminoethylmethacrylat
- DIMAPA = Dimethylaminopropylacrylamid
- TEMAPA = N,N,N,2,2-Tetramethylaminopropylacrylamid
- AMPS = 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure
- 25 TAMAC = Triallylmethylammmoniumchlorid
- ABAH = Azo-bis-(2-amidinopropan-hydrochlorid)
- AIBN = Azobisisobutyronitril
- EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure
- TBHP = tert-Butylhydroperoxid
- 30 EO = Ethylenoxid
- KWST = isoparaffinischer Kohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 210—250°C und einer Dichte von 0,79 g/cm<sup>3</sup>
- Alle %-Angaben bedeuten Gew.-%.

#### Beispiel 1

35 a) Herstellung der Dispersion eines Polymeren aus 80% DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl und 20% Acrylamid mit 40% wirksamer Substanz (wS).

Man löst 160 g DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl und 40 g Acrylamid in 165 g Wasser. Sodann wird der pH-Wert mit Phosphorsäure auf 4,5 eingestellt und 0,4 g EDTA zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Komplexbildners gießt man die Lösung unter Rühren in eine Mischung von 120 g KWST, 10 g Sorbitanmonoistearat und 0,62 g TAMAC und homogenisiert mit einem haushaltsüblichen Mixstab (Viskosität der Emulsion 4200 mPa·s, Brookfield RVT, MK II/20 bei 20°C). Der gelöste Sauerstoff wird bei gleichzeitigem Erhitzen der Emulsion auf 60°C durch Einblasen von Stickstoff ausgetrieben. Man leitet ca. 30 Minuten lang weiter Stickstoff ein und startet anschließend die Polymerisation durch Zusatz von 0,11 g AIBN, gelöst in 4 g KWST. Durch die adiabatisch geführte, exotherme Reaktion steigt die Temperatur auf ca. 102°C. Man läßt ca. 1 h nachrühren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

45 b) Mit Hilfe eines schnellaufenden Rührers werden 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von methylquaterniertem Ditalgfatssäuretriethanolaminester eingebracht, wobei eine lagerstabile Dispersion, die über einen Zeitraum von 6 Wochen keine Veränderung zeigt, entsteht.

#### Beispiel 2

a) Herstellung einer Dispersion eines Polymeren aus 80% DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl und 20% Acrylamid mit 40% wS. Man löst 160 g DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl und 40 g Acrylamid in 170 g Wasser. Sodann wird mit konz. Salzsäure der pH-Wert auf 4,5 eingestellt und 0,4 g EDTA zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Komplexbildners gießt man die Lösung unter Rühren in eine Mischung von 115 g KWST, 10 g Glycerinmonooleat und 0,62 g TAMAC und homogenisiert (Viskosität der Emulsion: 4500 mPa·s, Brookfield RVT, MK II/20 bei 20°C). Nach Beseitigung des gelösten Sauerstoffs mit Stickstoff wird die Polymerisation bei 60°C durch Zusatz von 0,11 g AIBN, gelöst in 4 g KWST, gestartet. Es erfolgt ein Temperaturanstieg auf ca. 102°C. Man läßt ca. 1 h nachrühren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

60 b) Durch Einrühren von 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von Distearyl-dimethylammmoniumchlorid in Wasser entsteht eine lagerstabile Dispersion, deren Zustand sich über einen Zeitraum von 6 Wochen nicht ändert.

#### Beispiel 3

a) Herstellung einer Dispersion eines Polymeren aus 75% DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl, 12,5% Acrylamid und 12,5%

## DE 43 13 085 A1

Acrylsäure mit 40% wS.

150 g DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl, 25 g Acrylamid und 0,4 g EDTA werden in 170 g Wasser gelöst und 25 g Acrylsäure zugesetzt. Danach stellt man die Lösung mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 4,5 ein und gießt sie unter Rühren in eine Mischung von 115 g KWST, 10 g Sorbitanmonoisostearat und 0,62 g TAMAC. Es wird mit einem Mixstab homogenisiert, mit Stickstoff gespült und anschließend die Polymerisation mit 0,0275 g AIBN, gelöst in 4 g KWST, gestartet.

b) Nach Abschluß der Polymerisation werden 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von methylquaternierten Ditalgfettsäuretriethanolaminester eingebracht, wobei eine lagerstabile Dispersion entsteht, deren Zustand über 6 Wochen stabil bleibt.

## Beispiel 4

a) Herstellung einer Dispersion von 92% DMAEMA-CH<sub>3</sub>Cl und 8% Acrylamid mit 50% wS.

Man löst 230 g DMAEMA-CH<sub>3</sub>Cl und 20 g Acrylamid in 110 g Wasser und fügt 0,5 g EDTA und 0,6 g ABAH hinzu. Der pH-Wert wird mit konz. Salzsäure auf 0,6 eingestellt. Die Bildung der Emulsion erfolgt wie in Beispiel 1 mit 120 g KWST und 10 g Sorbitanmonoisostearat (Viskosität: 1400 mPa·s bei 20°C). Es wird mit 6 mg TBHP und 12 mg Schwefeldioxid bei 20°C katalysiert, wobei innerhalb von 150 Minuten eine Spitztemperatur von 72°C erreicht wird. Man läßt ca. 1 h nachrühren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

b) 5 g der Dispersion ergeben in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von Distearyldimethylammoniumchlorid bei 20°C eine lagerstabile Suspension, ohne Neigung zur Bodensatzbildung bzw. Aufrahmung.

## Beispiel 5

a) Herstellung einer Dispersion von 60% DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl, 37% Acrylamid und 3% AMPS mit 46% wS.

160 g DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl, 36 g Acrylamid, 19 g AMPS werden in 114 g Wasser gelöst und nach Einstellen des pH-Wertes mit Salzsäure auf 4,5 unter Rühren in 100 g KWST, 10 g Diglycerinsesquioleat, 0,8 g TAMAC und 0,2 g EDTA gegossen. Es wird homogenisiert, mit Stickstoff gespült und die Polymerisation mit 1 g AIBN gestartet.

b) 5 g dieser Dispersion ergeben in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von Distearyldimethylammoniumchlorid eine lagerstabile Suspension ohne Tendenz zur Inhomogenität.

## Weitere Beispiele mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Polymerprodukte

a) Die Herstellung der Dispersionen entspricht der Verfahrensweise der vorstehenden Beschreibungen. Die Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur gestartet.

## Mengenverhältnisse der eingesetzten Rohstoffe (g)

Beispiel	6	7	8	9	10
Wasser	139	139	164	281	164
Acrylsäure		15	40	80	15
Acrylamid	40	25			25
DIMAPA-Quat			175	120	175
TEMAPA-Quat	200	200			
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
TAMAC	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ABAH	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
pH-Wert	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
KWST	110	110	110	110	110
Sorbitanmono- isostearat	10	10	10	10	10
TBHP(0,2%-ig)	1	1	1	1	1
6-EO-Nonyl-phenol	10	10	10	10	10

# BEST AVAILABLE COPY DE 43 13 085 A1

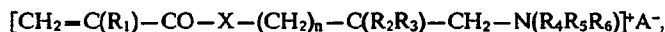
Prozentuale Zusammensetzung der Polymeren (Gew.-%)

Beispiel	6	7	8	9	10
Acrylsäure		6	19	40	7
Acrylamid	17	10			
DIMAPA-Quat			81	60	81
TEMAPA-Quat	83	84			

Alle in der Tabelle aufgeführten Dispersionen ergeben mit einem Zusatz von 5 g zu 5%igen Aufschlämmungen von N-Methyl-N,N-bis[2-(C16/18-acyloxy)-ethyl]-N-(2-hydroxyethyl)-ammoniummethosulfat lagerstabile Suspensionen ohne Neigung zu Bodensatzbildung oder Aufrahmungen.

## Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersionen wasserquellbarer, kationisch wirksamer, vernetzter Polymerer im Dispersionszustand stabilisiert sind.
2. Wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasser-in-Öl-Dispersion wasserquellbarer, kationisch wirksamer, vernetzter Polymerer aus den Komponenten
  - A) 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren,
  - B) 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben, organischen Flüssigkeit,
  - C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,
  - D) 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und
  - E) einer Restmenge Wasser
 erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten A) bis E) 100 Gew.-% ergibt.
3. Wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivaten nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserquellbaren, kationisch wirksamen vernetzten Polymeren als Homo- oder Copolymere durch inverse Emulsionspolymerisation aus
  - a) 50 bis 100 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel

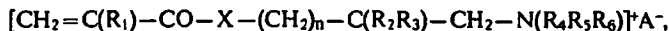


- in der
- $\text{R}_1$  = Wasserstoff oder Methyl-,
  - $\text{R}_2, \text{R}_3$  = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,
  - $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,
  - $n = 0$  oder 1,
  - $\text{X} = -\text{O}-$  oder  $-\text{NH}-$  und
  - $\text{A} =$  Anion einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,
  - b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,
  - c) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure und/oder deren Salze,
  - d) 0,001 – 5,0 Gew.-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren
- erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.
4. Wäßrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 – 3, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersion wasserquellbarer, kationisch wirksamer vernetzter Polymere von 0,01 – 10 Gew.-%, bezogen auf die zu stabilisierende Dispersion.
  5. Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen, deren Wasserphase wasserquellbare kationische, vernetzte Polymere enthält, zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammonium- bzw. cyclischer Amidinverbindungen.
  6. Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus den Komponenten
    - A) 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren,
    - B) 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben, organischen Flüssigkeit,
    - C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,
    - D) 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und
    - E) einer Restmenge Wasser
 erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten A) bis E) 100 Gew.-% ergibt.
  7. Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß

## DE 43 13 085 A1

das kationisch wirksame Homo- bzw. Copolymer durch inverse Emulsionspolymerisation aus

a) 50 bis 100 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}_1$  = Wasserstoff oder Methyl-,

$\text{R}_2, \text{R}_3$  = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n = 0$  oder 1,

$\text{X} = -\text{O}-$  oder  $-\text{NH}-$  und

$\text{A}$  = Anion einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,

c) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure und/oder deren Salze,

d) 0,001 – 5,0 Gew.-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren erhalten wird, wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.

8. Verwendung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivaten, stabilisiert mit Wasser-in-Öl-Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Textil- und Wäscheweichmacher.

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

**THIS PAGE BLACK (USPTO)**



**BEST AVAILABLE COPY**

PTO 06-2377

German Patent  
Document No. DE 43 13 085 A1

**STABLE AQUEOUS DISPERSIONS OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS  
AND IMIDAZOLINE DERIVATIVES**

[Stabile waesserige Dispersionen von quaternaeren  
Ammoniumverbindungen und imidazolin-Derivaten]

Kurt Dahmen et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. February 2006

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Federal Republic of Germany

Document No. : DE 43 13 085 A1

Document Type : Document laid open/first  
publication

Language : German

Inventor : Kurt Dahmen, Erich Kuester and  
Reinmar Peppmoeller

Applicant : Chemische Fabrik Stockhausen LLC,  
Krefeld, Federal Republic of  
Germany

IPC : B 01 F 17/52

Application Date : April 21, 1993

Publication Date : October 27, 1994

Foreign Language Title : Stabile waesserige Dispersionen  
von quaternaeren  
Ammoniumverbindungen und  
imidazolin-Derivaten

English Title : **STABLE AQUEOUS DISPERSIONS OF  
QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS AND  
IMIDAZOLINE DERIVATIVES**

## **Stable Aqueous Dispersions of Quaternary Ammonium Compounds and Imidazoline Derivatives**

The invention concerns aqueous dispersions of quaternary ammonium compounds and/or imidazoline derivatives having limited water solubility, which are stabilized with regard to their dispersion state by adding water-in-oil dispersions of water-swellaable, cationically active, crosslinked polymers. The stabilizing acting water-in-oil dispersions are comprised by 30 to 70 percent by weight of a cationically active homopolymers or copolymer, 20 to 50 percent by weight of a hydrophobic organic fluid, 0.6 to 10 percent by weight of a water-in-oil emulsifier, 0 to 10 percent by weight of a wetting agent, and residual water to complete 100%. The stabilizing-acting cationic crosslinked polymers are preferably obtained by means of emulsion polymerization. The invention concerns also the use of these stabilizing aqueous dispersions as fabric and clothing softeners.

### **Specification**

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

The invention concerns aqueous dispersions of quaternary ammonium compounds and imidazoline derivatives, which are stabilized by means of water-in-oil dispersions of cationic, crosslinked, water-swellaable polymerizates.

Quaternary ammonium or cyclic amidine compounds of fatty chemical raw materials, which are used, for example, as active components in fabric and clothing softener formulations, have frequently only a limited water solubility and tend therefore to separate when they are introduced into the water and their solubility limit is exceeded. This leads not only to difficulties during storage, but also to more inaccurate or defective dosages when they are used. There have therefore been multiple attempts at finding out with which agents can be obtained castable or pasty dispersions that remain stable during storage. WO 91/12364, for example, describes aqueous preparations, which store well and contain an active ingredient combination based on condensation products of carbonic acids or carbonic acid derivatives with hydroxy alkyl polyamines and quaternary ammonium compounds. Also part of the state of the art is the addition at ambient temperature of solid cationic ammonium or cyclic amidine compounds of low viscous, water-soluble alcohols, such as methanol, ethanol or isopropanol. Also ethylene glycol, propandiol-1,2 and the homologous high

molecular polyalkylene glycol ethers found use, because to their high flammability point. It can be evaluated as disadvantageous that these solvents are not only combustible to a great extent and may migrate within plastic packaging materials, but also that they have a destabilizing effect on the dispersion if they are further diluted. A stabilizer for aqueous cationic dispersions, whose flammability point is over 100°C and whose properties allows any kind of plastic packaging is therefore desirable.

It is an object of the invention, therefore, to further improve the effect of the known stabilizing additives.

This object is attained in accordance with the invention with weakly crosslinked water-swellaable copolymerizates based on cationic monoethylenic unsaturated carbonic acid derivatives.

Polymers that cause an increase in viscosity due to the presence of water-swellaable particles in water or aqueous solutions are used in many fields of technology, cosmetics and pharmacy. Naturally occurring substances, such as alginates, guar flour and starch of modified or chemically modified type are being increasingly replaced by synthetic polymers, wherein polymers of acrylic compounds, among others, are used.

Three-dimensional networks can be created by using multifunctional compounds to a lesser extent, so that the

products can absorb greater amounts of water, without being transferred completely into the dissolved state. They remain only still water-swellable, even though they contain in general only water-soluble components.

In particular water-in-oil emulsion polymerizates of these acrylic compounds produced by inverse emulsion polymerization offer advantages due to the easy way in which they are introduced into water or aqueous media. The production of water-soluble polymers of this substance class by means of emulsion polymerization is described in United States patent 3,284,393 and in DE-OS 22 26 143. Since these products represent water-in-oil dispersions, which contain the polymer in emulsified "water droplets," a reverse emulsifier for dispersing the external oily phase pursuant to DE-OS 22 26 143 must be used in order to achieve the solution in water. The emulsion type reverses afterward to oil-in-water. According to DE-OS 24 31 794, the wetting agent can already be contained in the dispersion, whereby it becomes self-inverting. Crosslinked, water-insoluble or water-swellable polymers of non-ionogenic or anionic monomers from the acryl series are described, for example, in the patent publication GB 20 07 238 and the United States patent 4,554,018.

Water-soluble, non-crosslinked, inverse emulsion polymerizates from the acryl series with cationic monomers are described in DE-OS 27 56 697, whose production and mode of application is adjusted, however, to their special application purpose as flocculants. As thickeners for non-aqueous solutions are mentioned in the European application weakly crosslinked, inverse emulsion polymerizates with cationic (meth)acrylic acid esters. Corresponding water-in-oil dispersions of water-swallowable, weakly crosslinked, cationic polymers are proposed in DE 37 30 781 C2 for the production of printing pastes for textile printing. N-substituted (meth)acrylic acid [illegible] due to the stronger hydrophilia of the amide groups in contrast with the ester function and [illegible] are thus considered particularly suitable due to their water swellability. At the same time, these amides have a better hydrolysis stability, which is important for long-term applications in aqueous solution.

Since the viscosity of ionic polymerizates decreases considerably due to electrolyte addition, it is reported in EP 0 186 361, that the thickening effect of partially ionic, preferably anionic, weakly crosslinked polymers in electrolyte-containing media can be improved by adding ionic tensides, if these are soluble to a greater extent in the oily phase of the

water-in-oil dispersions than in the aqueous phase. While the anionic polymers and anionic tensides are described extensively and in detail in this publication, the cationic products are taken into consideration by merely naming their application possibilities, without mention of experimental findings.

It is an object of the invention, therefore, to use water-in-oil dispersions of water-swellaable, predominantly cationic, crosslinked polymers for stabilizing aqueous dispersions of quaternary ammonium compounds and imidazoline derivatives, as used, for example, in so-called fabric and clothing softeners. These aqueous dispersions contain as customary active ingredients, for example, N,N-distearyl-N,N-dimethyl ammonium chloride (DSDMAC), imidazoline derivatives (see among others United States patent 4,762,685, EP-A 0 199 383), quaternary fatty acid esters of triethanol amine (so-called esterquats, see among others United States patent 4,830,771) or

/3

2,3-dihydroxy propyl-1-trimethyl ammonium salt derivatives (DE-OS 27 28 841).

Ammonium compounds having the formula  $[R_1R_2R_3R_4N]^+X^-$  are used in general, in which:

$R_1$  = an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, in particularly methyl,



$R_2$  = an alkyl or alkylene group with 1 to 22 carbon atoms, or a hydroxyalkyl group with 2 to 4 carbon atoms,  
 $R_3$  = an alkyl or alkylene group with 1 to 22 carbon atoms, an acyloxy alkyl group, whose acyl radical is derived from saturated or unsaturated, linear or branched fatty acids with 10 to 22 carbon atoms, and whose oxyalkyl group is the oxyethyl or oxypropyl or oxyisopropyl group,  
 $R_4$  =  $R_3$  and  $R_2$ , and  
 $X^-$  = an anion.

The surface floating and/or bottom sediment formations that occur generally in unstable suspensions during storage can be reduced by means of viscosity increases, but cannot be eliminated. If the stabilizers according to the invention are used, the dispersion state is improved to such an extent that the homogeneity during storage and handling can be ensured.

The water-in-oil dispersions used for the stabilization consist of:

- A) 30 to 70 percent by weight of cationically active homopolymers or copolymer,
- B) 20 to 50 percent by weight of hydrophobic, organic fluid,
- C) 0 to 10 percent by weight of oil-in-water emulsifier,

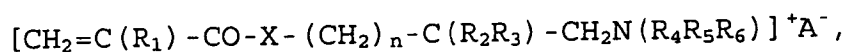
D) if required 0.5 to 10 percent by weight of a wetting agent, and

E) a residual amount of water.

The sum of the components (A) through (E) produces 100 percent by weight.

The production of the homopolymers or copolymers occurs by polymerization of a monomer mixture of

a) at least 50 percent by weight of one or several cationic monomers having the general formula:



in which

$\text{R}_1$  = hydrogen or methyl,

$\text{R}_2, \text{R}_3$  = hydrogen or identical or different alkyl radicals with 1 to 4 C atoms,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = identical or different alkyl radicals with 1 to 4 C atoms,

$\text{X}$  = -O- or -NH-, and

$\text{A}$  = anion of an organic or inorganic acid, preferably hydrochloric acid or methyl sulfuric acid,

b) 0 to 40 percent by weight of one or several non-ionic, water-soluble monomers, such as acrylamide and methacryl amide, allyl alcohol, allyl polyethylene glycol ether, and hydroxy ethyl methacrylate,

c) 0 to 40 percent by weight of one or several anionic, water-soluble monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, (meth)acrylamidomethyl butanic acid, and/or acrylamido-2-methyl propanosulfonic acid, and/or their salts,

d) 0.001-5.0 percent by weight of a polyfunctional monomer.

As cationic monomers are used quaternized dimethyl aminoethyl (meth)acrylate, quaternized dimethyl aminopropyl (meth)acrylamide, quaternized dimethyl amino-2,2-dimethyl propyl (meth)acrylamide, diallyl dimethyl ammonium chloride, diallyl ethyl ammonium chloride, and their mixtures among each other. The quaternization is preferably carried out with methyl chloride, sodium chloroacetate, dimethyl sulfate, and dimethyl carbonate.

As hydrophobic organic fluid can be used: aromatic and aliphatic linear, branched, and cyclic hydrocarbons, whose boiling points at a pressure of 1013 hPa are within the range of 110 to 380°C. To these belong n-paraffins and isoparaffins, distillates of paraffinic, naphthene-based, and aromatic petroleum, as well as toluol, xylol and mesitylene. Linear and branched fluid esters of natural or synthetic origin can also be used as oily phase.

In order to prepare the polymerization and production of water-in-oil emulsions containing monomers are utilized known oil-soluble emulsifiers with low HLB value, such as partial esters and glycerin, diglycerin and polyglycerin, sorbitol, sorbitan, and additives of alkylene oxides, such as ethylene oxide and propylene oxide, on higher linear and branched alcohols, fatty acids or nonyl phenol. Also so-called polymeric emulsifiers can be used alone or in mixture, as is described, inter alia, in United States patent 4,786,681.

As crosslinking monomers are utilized multiply unsaturated vinyl, acryl, or allyl compounds, as well as compounds with several epoxy groups. Suitable compounds are, for example, methylene-bis-acryl amide as well as quaternized triallyl amine, in particular tetraallyl or triallyl methyl ammonium chloride. The crosslinking can take place during the polymerization or also thereafter. For a post-crosslinking are particularly suitable water-soluble epoxy compounds derived from polyvalent alcohols.

The technique of polymerization with emulsion formation, homogenization of the mixture, and initiation of the polymerization is known. It takes place preferably adiabatically, but can also occur at a preselected temperature. After the polymerization has ended, the water-in-oil dispersion

can be directly introduced into the aqueous, cationic dispersion of quaternary ammonium or cyclic amidine compounds.

The water-in-oil dispersions can be utilized for stabilizing aqueous dispersions with limited water-soluble, quaternary ammonium salts, such as dimethyl distearyl ammonium chloride, dimethyl dilauryl ammonium chloride, and quaternary esters, for example, N-methyl-N,N-bis[2-(acyloxy)ethyl]-N-2-hydroxy ethyl ammonium methosulfate or N,N,N-trimethyl-N-[1,2-di(acyloxy)propyl]-ammonium chloride, or imidazoline derivatives based on fatty acids, for example, 1-[(fatty acyloxy)ethyl]-2-alkyl imidazoline.

The quaternary ammonium salts or imidazoline derivatives having a limited solubility in water are usually available as aqueous suspensions/dispersions, for example, with solids contents of 5 percent by weight. The solids content is otherwise not critical.

The application concentrations fluctuate between 0.01 and 10 percent by weight, preferably between 0.1 and 5 percent by weight, especially between 0.2 and 2 percent by weight, depending on the desired stabilization of the dispersion. In addition can also be utilized viscosity-increasing non-ionic or cationic substances.

It was surprisingly discovered that the stability of aqueous cationic dispersions, in particular of limited water-soluble quaternary ammonium salts, is clearly increased with the aid of water-in-oil dispersions of cationically crosslinked water-swellaable polymers.

The invention is explained in more detail with reference to the following examples:

In the description of the following examples are utilized abbreviations having the following meanings:

DMAEA = dimethyl aminoethyl acrylate

DMAEMA = dimethyl aminoethyl methacrylate

DIMAPA = dimethyl aminopropyl acrylamide

TEMAPA = N,N,N,2,2-tetramethyl aminopropyl acrylamide

AMPS = 2-acrylamido-2-methyl-propane sulfonic acid

TAMAC = triallyl methyl ammonium chloride

ABAH = azo-bis-(2-amidinopropane hydrochloride)

AIBN = azo-isobutyric acid dinitrile

EDTA = ethylene diamine tetraacetic acid

TBHP = tert. butyl hydroperoxide

EO = ethylene oxide

KWST = isoparaffinic hydrocarbon having a boiling range of 210-250°C and a density of 0.79 g/cm<sup>3</sup>.

All data in percents mean percent by weight.

### Example 1

a) Production of the dispersion of a polymer of 80% of DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl and 20% acrylamide with 40% active substance (wS).

160 g of DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl and 40 g of acrylamide are dissolved in 165 g of water. Thereafter, the pH value is set to 4.5 with phosphoric acid and 0.4 g of EDTA are added. After the solution of the complex builders has ended, the solution is poured while stirring into a mixture of 120 g of KWST, 10 g of sorbitan monoisostearate, and 0.62 g of TAMAC and homogenized with a usual household stirring stick (viscosity of the emulsion 4200 mPa·s, Brookfield RVT, MK II/20 at 20°C). The dissolved oxygen is eliminated by blowing in nitrogen with a simultaneous heating of the emulsion to 60°C. Nitrogen is reintroduced then for approx. 30 minutes and the polymerization is then started by adding 0.11 g of AIBN dissolved in 4 g of KWST. The temperature increases approximately to 102°C by means of the adiabatically controlled exothermal reaction. It is stirred for approximately 1 hour more and then mixed with 10 g of EO nonyl phenol.

b) With the aid of a fast stirring are introduced 5 g of this dispersion into 1 l of 5% solution of methyl quaternized digital fatty acid triethanol amine esters, whereupon a dispersion that is stable during storage and does not show any changes over a time period of 6 weeks is produced.

### Example 2

a) Production of a dispersion of a polymer of 80% of DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl and 20% acrylamide with 40% active substance (wS).

160 g of DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl and 40 g of EDTA are dissolved in 170 g of water. Thereafter, the pH value is set to 4.5 with hydrochloric acid and 0.4 g of EDTA are added. After the complex builders have completely dissolved, the solution is poured while stirring into a mixture of 115 g of KWST, 10 g of glycerin monooleate, and 0.62 g of TAMAC and homogenized with a usual household stirring stick (viscosity of the emulsion 4500 mPa·s, Brookfield RVT, MK II/20 at 20°C). After the dissolved oxygen has been eliminated with nitrogen, the polymerization is started at 60°C by adding 0.11 g of AIBN dissolved in 4 g of KWST. A temperature increase to approximately 102°C follows. It is stirred for approximately 1 hour more and then mixed with 10 g of EO nonyl phenol.

b) By stirring 5 g of this dispersion into 1 l of 5% solution of distearyl dimethyl ammonium chloride in water is produced a dispersion that is stable during storage and whose condition does not change over a time period of 6 weeks.

### Example 3



a) Production of a dispersion of a polymer of 75% of DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl and 12.5% acrylamide and 12.5% acrylic acid with 40% active substance (wS).

/5

150 g of DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl, 25 g of acrylamide, and 40 g of EDTA are dissolved in 170 g of water, and 25 g of acrylic acid are added. Thereafter, the pH value is set to 4.5 with sodium hydroxide and the solution is poured while stirring into a mixture of 115 g of KWST, 10 g of sorbitan monoisostearate, and 0.62 g of TAMAC. It is homogenized with a usual household mixing stick, flushed with nitrogen, and then started with 0.02% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dissolved in 4 g of KWST.

b) After the polymerization has concluded, 5 g of this dispersion are added into 1 l of 5% solution of methyl quaternized cetyl fatty acid triethanol amine ester, whereupon a dispersion that is stable during storage and whose condition does not change over a time period of 6 weeks is produced.

#### Example 4

a) Production of a dispersion of 92% of DMAEMA-CH<sub>3</sub>Cl and 8% acrylamide with 50% active substance (wS).

230 g of DMAEMA-CH<sub>3</sub>Cl and 20 g of acrylamide are dissolved in 110 g of water and 0.5 g of EDTA, and 0.6 g of ABAH are

added. The pH value is set to 0.6 with concentrated hydrochloric acid. The formation of the emulsion occurs as in Example 1 with 120 g of KWST and 10 g of sorbitan monoisostearate (viscosity: 1400 mPa·s at 20°C). It is catalyzed with 6 mg of TBHP and 12 mg of sulfur dioxide at 20°C, whereupon a peak temperature of 72°C is reached within 150 minutes. It is stirred for approximately 1 hour more and then mixed with 10 g of EO nonyl phenol.

b) 5 g of the dispersion in 1 l of 5% solution of distearyl dimethyl ammonium chloride at 20°C produce a suspension that is stable during storage and does not have a tendency to settle on the bottom or to float on the surface.

#### Example 5

a) Production of a dispersion of 60% of DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl, 37% of acrylamide, and 3% of AMPS with 46% active substance (wS).

160 g of DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl, 36 g of acrylamide, and 19 g of AMPS are dissolved in 114 g of water, and after adjusting the pH value to 4.5 with hydrochloric acid, it is poured while stirring 100 g of KWST, 10 g of diglycerin sesquioleate, 0.8 g of TAMAC, and 0.2 g of EDTA. It is homogenized, flushed with nitrogen, and the polymerization is started with 1 g of AIBN.

b) 5 g of the dispersion produce 1 l of a 5% suspension of distearyl dimethyl ammonium chloride that is stable during storage and does not have a tendency to inhomogeneity.

#### Further Examples with Different Compositions of the Polymer Products

a) The production of the dispersions corresponds to the mode of procedure of the previous descriptions. The polymerizations were started at ambient temperature.

#### Quantity Ratios of Used Raw Materials (g)

Example	6	7	8	9	10
Water	139	139	164	281	164
Acrylic acid		15	40	80	16
Acrylamide	40	25			25
DIMAPA quat.			175	120	175
TEMAPA quat.	200	200			
EDTA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TAMAC	0.16	0.6	0.6	0.6	0.6
ABAH	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
pH value	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
KWST	110	110	110	110	110
Sorbitan monoisostearate	10	10	10	10	10
TBHP (0.2%)	1	1	1	1	1

6-EO-nonyl phenol	10	10	10	10	10
-------------------	----	----	----	----	----

/6

Percentage of Polymers in Composition (Percent by Weight)

Example	6	7	8	9	10
Acrylic acid		6	19	40	10
Acrylamide	17	10			
DIMAPA quat.			81	60	81
TEMAPA quat.	83	84			

All of the dispersions listed in the table produced suspensions that are stable during storage and do not have a tendency to settling on the bottom or floating on the surface with an addition of 5 g of 5% suspensions of N-methyl-N,N-bis[2-C16/18-acryloxy)-ethyl]-N-(2-hydroxy ethyl)-ammonium methosulfate.

**Patent Claims**

1. Aqueous dispersions of quaternary ammonium compounds and/or imidazoline derivatives having limited water solubility, which are stabilized with regard to their dispersion state by adding water-in-oil dispersions of water-swellaable, cationically active, crosslinked polymers.

2. The aqueous dispersions of quaternary ammonium compounds and/or imidazoline derivatives having limited water solubility of claim 1, wherein the water-in-oil dispersions of water-swellaable, cationically active, crosslinked polymers are obtained from the components

A) 30 to 70 percent by weight of a cationically active homopolymers or copolymer,

B) 20 to 50 percent by weight of hydrophobic, organic fluid,

C) 0 to 10 percent by weight of oil-in-water emulsifier,

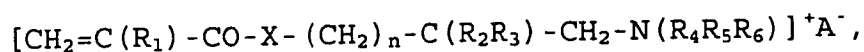
D) if required 0.5 to 10 percent by weight of a wetting agent, and

E) a residual amount of water,

in which the sum of the components (A) through (E) produces 100 percent by weight.

3. The aqueous dispersions of quaternary ammonium compounds and/or imidazoline derivatives having limited water solubility of claims 1 and 2, wherein the water-swellaable, cationically active, crosslinked polymers are obtained as homopolymers or copolymers by inverse emulsion polymerization of

a) 50 to 100 percent by weight of a monomer having the general formula



in which

$\text{R}_1$  = hydrogen or methyl,

$\text{R}_2, \text{R}_3$  = hydrogen or identical or different alkyl

radicals with 1 to 4 C atoms,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = identical or different alkyl radicals with 1 to 4 C atoms,

$\text{X}$  = -O- or -NH-, and

$\text{A}$  = anion of an organic or inorganic acid, preferably hydrochloric acid or methyl sulfuric acid,

b) 0 to 40 percent by weight of one or several non-ionic, water-soluble monomers, such as acrylamide and methacryl amide, allyl alcohol, allyl polyethylene glycol ether, and hydroxy ethyl methacrylate,

c) 0 to 40 percent by weight of one or several anionic, water-soluble monomers, such as acrylic acid, Methacrylic acid, (meth)acrylamidomethyl butanic acid, and/or acrylamido-2-methyl propanosulfonic acid, and/or their salts,

d) 0.001-5.0 percent by weight of a polyfunctional crosslinking monomer,

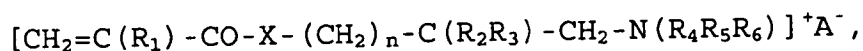
- in which the sum of the components (a) through (d) produces 100 percent by weight.
4. The aqueous dispersions of one of the claims 1-3, wherein 0.01-10 percent by weight of a water-in-oil dispersion of water-swellaable, cationically active, crosslinked polymers with reference to the dispersion to be stabilized are added.
  5. A use of water-in-oil dispersions, whose aqueous phase contains water-swellaable, cationic, crosslinked polymers for the stabilization of aqueous dispersions of quaternary ammonium or cyclic amidine compounds having limited water solubility.
  6. The use of water-in-oil dispersions of claim 4, wherein said dispersions are obtained from the components
    - A) 30 to 70 percent by weight of a cationically active homopolymers or copolymer,
    - B) 20 to 50 percent by weight of hydrophobic, organic fluid,
    - C) 0.5 to 10 percent by weight of oil-in-water emulsifier,
    - D) 0 to 10 percent by weight of a wetting agent, and
    - E) a residual amount of water,

in which the sum of the components (A) through (E) produces 100 percent by weight.

/7

7. The use of water-in-oil dispersions of claims 4 and 5, wherein the cationically active homopolymers or copolymer is obtained by inverse emulsion polymerization of

a) 50 to 100 percent by weight of a monomer having the general formula



in which

$\text{R}_1$  = hydrogen or methyl,

$\text{R}_2, \text{R}_3$  = hydrogen or identical or different alkyl radicals with 1 to 4 C atoms,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = identical or different alkyl radicals with 1 to 4 C atoms,

$\text{X}$  = -O- or -NH-, and

$\text{A}$  = anion of an organic or inorganic acid, preferably hydrochloric acid or methyl sulfuric acid,

b) 0 to 40 percent by weight of one or several non-ionic, water-soluble monomers, such as acrylamide and methacryl amide, allyl alcohol, allyl polyethylene glycol ether, and hydroxy ethyl methacrylate,



c) 0 to 40 percent by weight of one or several anionic, water-soluble monomers, such as acrylic acid, Methacrylic acid, (meth)acrylamidomethyl butanic acid, and/or acrylamido-2-methyl propanosulfonic acid, and/or their salts,

d) 0.001-5.0 percent by weight of a polyfunctional crosslinking monomer,

in which the sum of the components (a) through (d) produces 100 percent by weight.

8. A use of aqueous dispersions of quaternary ammonium compounds and/or imidazoline derivatives having limited water solubility, stabilized with water-in-oil dispersions of the claims 1 to 3 as fabric or clothing softeners.

/8

- Blank Page -